

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08220975
PUBLICATION DATE : 30-08-96

APPLICATION DATE : 10-02-95
APPLICATION NUMBER : 07022591

APPLICANT : TOYO INK MFG CO LTD;

INVENTOR : YASUIKE MADOKA;

INT.CL. : G03H 1/02 C08L 33/00 C08L 33/00 C08L 83/04 G03F 7/028 G03F 7/075 G03H 1/04

TITLE : PHOTOSENSITIVE COMPOSITION FOR HOLOGRAM RECORDING, HOLOGRAM RECORDING MEDIUM AND PRODUCTION OF HOLOGRAM USING THE SAME

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a photosensitive compsn. for hologram recording and hologram recording medium having high sensitivity in a wide wavelength region, chemical stability, excellent resolution, diffraction efficiency and transparency and durability against light, and to provide the production method of hologram using medium.

CONSTITUTION: This photosensitive compsn. for hologram recording consists of a polysiloxane compd. (A), a compd. having polymerizable ethylene-type unsatd. bonds (B), and a photopolym. initiator (C) and has ≥ 0.005 modulation degree of the refractive index when exposed to light to produce a hologram. The hologram recording medium is produced by forming a layer of the photosensitive compsn. for hologram recording on a base body. In the production method of a hologram by using this hologram recording medium, a three-dimensional phase hologram is produced by exposing the hologram recording medium to light for the hologram and then applying light or heat.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-220975

(43)公開日 平成8年(1996)8月30日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 H 1/02
C 0 8 L 33/00
83/04
G 0 3 F 7/028

識別記号
L H R
L J E
L R M

府内整理番号
G 0 3 H 1/02
C 0 8 L 33/00
83/04
G 0 3 F 7/028

F I
G 0 3 H 1/02
C 0 8 L 33/00
83/04
G 0 3 F 7/028

技術表示箇所
L H R
L J E
L R M

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平7-22591

(22)出願日

平成7年(1995)2月10日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 鹿野 美紀

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 安池 圓

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 ホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録媒体およびそれを用いたホログラムの製造方法

(57)【要約】

【目的】広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定性であり、解像度、回折効率、透明性に優れ、且つ耐光性に優れたホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】ポリシロキサン化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)、光重合開始剤系(C)からなり、かつホログラム露光により0.005以上の屈折率変調度を有することを特徴とするホログラム記録用感光性組成物と、該ホログラム記録用感光性組成物を基材上に層形成して成ることを特徴とするホログラム記録媒体、および該ホログラム記録媒体を用いてホログラムを作成するにあたって、該ホログラム記録媒体をホログラム露光したのち、光または熱を加えることを特徴とする体積位相型ホログラムの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリシロキサン化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)および光重合開始剤系(C)からなり、かつレーザ光の干渉露光により0.005以上の屈折率変調度を有することを特徴とするホログラム記録用感光性組成物。

【請求項2】 ポリシロキサン化合物(A)が液状である請求項1記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項3】 ポリシロキサン化合物(A)が、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基およびメルカプト基から選択される少なくとも1種の反応性基を有する化合物である請求項1または2記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項4】 重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)が、分子内に芳香族環またはハロゲン原子を有する化合物である請求項1ないし3記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項5】 重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)が、非ハロゲン系脂肪族系化合物である請求項1ないし3記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項6】 重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)が、分子内に硫黄原子を含有する化合物である請求項1または5記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項7】 さらに連鎖移動剤(D)を含有する請求項1ないし6記載のホログラム記録用感光性組成物。

【請求項8】 請求項1ないし7記載のホログラム記録材用感光性組成物を、基材上に層形成してなるホログラム記録媒体。

【請求項9】 請求項9記載のホログラム記録媒体を、ホログラム露光した後、光または熱を加えることを特徴とするホログラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、解像度、回折効率、透明性に優れ、且つ耐光性に優れたホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ホログラムは三次元立体像の記録、再生が可能なことから、その優れた意匠性、装飾性効果を活かして、書籍、雑誌等の表紙、POPなどのディスプレイ、ギフトなどに利用されている。また、サブミクロン単位での微細な情報記録が可能であることから、有価証券、クレジットカード、プリペイドカードなどの偽造防止用のマークなどにも応用されている。特に体積位相型ホログラムは、ホログラム記録媒体中に屈折率の異なる空間的な干渉縞を形成することによって、形成されたホ

ログラムを通過する光を変調することが可能となるため、ディスプレイ用途の他に、POS用スキャナーおよびヘッドアップディスプレイ(HUD)に代表されるホログラム光学素子(HOE)への応用が期待されている。

【0003】 このような産業上における体積位相型ホログラムへの要望から、フォトポリマーを利用した体積位相型ホログラム記録材料の提案がこれまでになされている。例えば、フォトポリマーを用いたホログラムの製造

10 方法として、フォトポリマーからなるホログラム記録媒体を輻射線の干渉パターンに露光した後、現像液による現像処理を施す方法が提案されている。例えば特公昭62-22152号においては、担体となるべき重合体に、2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能单量体および光重合開始剤とを組み合わせた感材を、輻射線の干渉パターンに露出する第1の工程、該感材を第1の溶剤で処理し該感材を膨潤せしめる第2の工程、膨潤作用の乏しい第2の溶剤で処理し該感材を収縮せしめる第3の工程とを具備してなることを特徴とする、フォトポリマーを使ったホログラムの製造方法が開示されている。当該公知技術に従えば、回折効率、解像度及び耐環境特性などの点において優れたホログラムを製造することができるが、感度特性および感光波長領域特性に劣る、あるいはホログラムの製造において湿式処理工程を採用しているなどの製造上の煩雑性、また、溶媒浸漬操作時に生じる空隙やひび割れに起因する現像むらや白化による透明性の低下などの問題が生じるなどの欠点を有していた。

【0004】 一方、ホログラムの製造工程において複雑なあるいは煩雑な湿式処理工程を必要としない、唯一の処理工程として干渉露光のみでホログラムを製造することが可能なフォトポリマーを使ったホログラム記録材料およびその製造法が開示されている。例えば、米国特許3,658,526においては、脂肪族系高分子バインダーと脂肪族系アクリルモノマーおよび光重合開始剤からなることを特徴とするホログラム記録用感光性層が提案されている。当該技術においては、使用される高分子重合体と脂肪族系アクリルモノマーとの屈折率が近いため、ホログラム露光によって得られる屈折率変調度は40 0.001から0.003の範囲で、その結果、高い回折効率が得られないという欠点があった。当該技術における課題を解決すべく、米国特許4,942,112においては、溶媒可溶性の熱可塑性ポリマー、沸点が100℃以上の液体エチレン性モノマー、固体エチレン性モノマーおよび光重合開始剤からなることを特徴とするホログラム記録用光重合性組成物及び屈折率画像用エレメントが、また米国特許5,098,803においては、溶媒可溶性の熱可塑性ポリマー、置換または非置換フェニル、置換または非置換ナフチル、あるいは置換または非置換複素環基、または塩素原子、臭素原子を有する沸

点が100°C以上の液体エチレン性モノマー、及び光重合開始剤からなることを特徴とするホログラム記録用光重合性組成物及び屈折率画像用エレメントが開示されており、0.005以上の高い屈折率変調度が実際得られことが、S P I E 「P r a c t i c a l H o l o g r a p h y I V」、第1212巻、30頁(1990年)および「J o f I m a g i n g S c i e n c e」、第35巻、19頁および25頁(1991年)にて実証されている。

【0005】これらのホログラム記録用光重合性組成物においては、輻射線の干渉パターンに対する露出で生ずる屈折率変調度を大きくするために、ポリマーあるいはモノマーのどちらか一方が芳香環あるいはハロゲン原子を含む置換基を有する材料の組合せで構成することを特徴とし、特に、屈折率の低い非芳香族性の熱可塑性樹脂と、芳香族基またはハロゲン原子を有する液体エチレン性アクリルモノマーとの組合せからなる、いわゆる単量体配向型系の組成物を好適に用いている。当該技術において使用されている非芳香族(ハロゲン)性の熱可塑性ポリマーとしては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸/アクリル酸ビニル、ポリ酢酸/メタクリル酸ビニル、加水分解型ポリ酢酸ビニル、エチレン/酢酸ビニル共重合体、飽和及び不飽和ポリウレタン、ブタジエン及びイソブレン重合体及び共重合体、4,000から1,000,000の平均分子量を有するポリエチレンオキサイド、アクリレートまたはメタクリレート基を有するエオキシ化物、N-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジパミド、セルロースアセテート、セルロースアセテートサクシネット、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマールであり、その全てが屈折率が1.46以上であり、輻射線の干渉パターンに対する露出で生ずる屈折率変調度をより大きくするために、屈折率のより小さいバインダーポリマーが望まれていた。

【0006】通常、ポリシロキサン化合物は、前記した汎用の熱可塑性ポリマーに比べ屈折率が小さいため、ホログラム露光における屈折率変調度を大きくすることが可能な重合性モノマーの選択幅を広げることが可能である。すなわち、公知技術においては、屈折率の大きな芳香族基(芳香族性複素環基)または塩素および臭素などのハロゲン原子で置換されたモノマーの使用が必要とされるが、ポリシロキサン化合物の使用により、屈折率の大きな芳香族基(芳香族性複素環基)または塩素および臭素などのハロゲン原子で置換されたモノマーの使用はもとより、屈折率の比較的小さい脂肪族性モノマーの使用も可能となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、解像度、回

折効率、再生波長再現性、及び透明性に優れ、且つ耐光性に優れたホログラム記録用感光性組成物およびホログラム記録媒体と、それを用いたホログラムの簡便な製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸点を考慮し、上記目的を達成すべく銳意検討した結果、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は、ポリシロキサン化合物(A)、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)、光重合開始剤系(C)からなり、かつレーザ光の干渉露光により0.005以上の屈折率変調度を有することを特徴とするホログラム記録用感光性組成物および、該ホログラム記録用感光性組成物に、さらに連鎖移動剤(D)を添加してなることを特徴とするホログラム記録用感光性組成物であり、該ホログラム記録用感光性組成物を、基材上に層形成してなることを特徴とするホログラム記録媒体であり、また該ホログラム記録媒体を、ホログラム露光した後、光または熱を加えることを特徴とするホログラムの製造方法である。

【0009】

【課題を解決するための手段】以下、詳細にわたって本発明を説明する。まず、本発明で使用される、ポリシロキサン化合物としては、ジメチルポリシロキサン、メチルハイドロジエンポリシロキサン、両末端ハイドロジエンポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、フェニルハイドロジエンポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、アルキル変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、カルボキル変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、ビニル基変性ポリシロキサン、アルコール変性ポリシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキル・ポリエーテル変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサンなどが挙げられる。具体的には、ジメチルポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のT S F 4 5 1、X S 6 9 - A 1 7 5 3、トーレ・シリコーン(株)製のS H 2 0 0、B Y 1 6 - 1 4 0など、両末端ハイドロジエンジメチルポリシロキサンとして、チッソ(株)製のサイラプレーンF M 1 1 1 1、F M 1 1 2 1、F M 1 1 2 5、東芝シリコーン(株)製のX F 4 0 - A 2 6 0 6、X F 4 0 - A 0 1 5 3など、メチルハイドロジエンポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のT S F 4 8 4、T S F 4 8 3、トーレ・シリコーン(株)製のS H 1 1 0 7、B Y 1 6 - 8 0 5など、両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のY F 3 8 0 0、Y F 3 9 0 5、Y F 3 0 5 7、Y F 3 8 0 7、Y F 3 8 0 2、Y F 3 8 9 7、トーレ・シリコーン(株)製のB Y 1 6 - 8 0 1、B Y 1 6 - 8 1 7、B Y 1 6 - 8 7 3、P R X 4 1 3など、メチルフェニルポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のT S F 4 3 1、T

5
 SF 433, TSF 434, TSF 437, TSF 4300, YF 3804, トーレ・シリコーン(株)製のSH 510, SH 550, SH 710など、アルキル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF 4421, TSF 4422, TSF 4420, XF 42-A 3160, XF 42-A 3161, トーレ・シリコーン(株)製のSH 203, SH 230, SF 8416, BX 16-811F, BY 16-846など、アミノ変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF 4700, TSF 4701, TSF 4702, TSF 4703, TSF 4704, TSF 4705, TSF 4706, XF 42-A 2645, XF 42-A 2646, トーレ・シリコーン(株)製のSF 8417, BY 16-828, BY 16-849, BY 16-850, BX 16-859, BX 16-860, BX 16-853, BX 16-853B, チッソ(株)製のサイラプレーンFM 3311, FM 3321, FM 3325など、カルボキシル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF 4700, TSF 4771, トーレ・シリコーン(株)製のSF 8418など、エポキシ変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF 4731, YF 3965, XF 42-A 4439, TSF 4730, TSF 4732, XF 42-A 4438, XF 42-A 5041, TSL 9906, TSL 9946, TSL 9986, XF 42-A 2262, XF 42-A 2263, トーレ・シリコーン(株)製のSF 8411, SF 8413, BY 16-839, BX 16-861, BX 16-862, SF 8421EG, BY 16-845, BX 16-863, BX 16-864, BX 16-865, BX 16-866, BY 16-855, BY 16-855B, チッソ(株)製のサイラプレーンFM 0511, FM 0521, FM 0525, FM 5511, FM 5521, FM 5525など、アルコール変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF 4750, TSF 4751, トーレ・シリコーン(株)製のSF 8428, SH 3771, SH 3746, BY 11-954, BY 16-036, BY 16-027, BY 16-038, BX 16-018, BY 16-848, BX 16-848B, BX 16-001, BX 16-002, BX 16-003, BX 16-004, BY 16-005, BX 16-009, BX 16-010, BX 16-011, BX 16-012, SF 8427, チッソ(株)製のサイラプレーンFM 4411, FM 4421, FM 4425, FM 0411, FM 0421, FM 0425など、ポリエーテル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF 4440, TSF 4425, TSF 4426, TSF 4452, TSF 4460, TSF 4441, TSF 4453, TSF 4480, TSF 4450, トーレ・シリコーン(株)製のSH 3749, BX 16-03
 10
 20
 20
 20
 30
 40
 40
 50

3, SH 3748, BX 16-034, BX 16-035, SF 8400, SF 8410, SF 8419など、高級脂肪酸変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSF 410, TSF 411など、高級アルコールエステル変性ポリシロキサンとして、トーレ・シリコーン(株)製のSF 8422など、ビニル基含有ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のXF 40-A 1987, TSL 9646, TSL 9686, トーレ・シリコーン(株)製のBX 16-867, BX 16-868、チッソ(株)製のサイラプレーンFM 2231, FM 2241, FM 2242, FP 2231, FP 2241, FP 2242など、フッ素変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のFQF 501, トーレ・シリコーン(株)製のFS 1265など、メルカプト変性ポリシロキサンとして、トーレ・シリコーン(株)製のBX 16-838A, BX 16-838など、クロロアルキル変性ポリシロキサンとして、東芝シリコーン(株)製のTSL 9236, TSL 9276, トーレ・シリコーン(株)製のBX 16-835など、(メタ)アクリロイル変性ポリシロキサンとして、チッソ(株)製のサイラプレーンFM 0711, FM 0721, FM 0725などを例示することができる。

【0010】これら一連のポリシロキサン化合物は低い屈折率を有するため、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物との屈折率差を大きくとることができ、輻射線の干渉パターンによるホログラム記録を行った時、高い回折効率を有するホログラムを作成することができ、また光学的に極めて透明性が高く、且つ黄変性が極めて低いため、形成されたホログラムの耐光性を極めて高める事ができる。

【0011】これらポリシロキサン化合物は2種類以上の混合物として用いることが可能で、また、ポリシロキサン化合物以外の化合物の混合物として用いてもかまわない。ポリシロキサン化合物以外の化合物の例として、ビニルモノマーの單一重合体または2成分以上の共重合体があげられ、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ベンチル、ネオベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2-エチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルベンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、イソボルニル、ジシクロペニタニル、テトラヒドロフルフリールなどの鎖状、分枝状及び環状アルキルの(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチルなどの水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、N, N-ジメチルアミノエチル、N, N-ジエチルアミ

ノエチル、*t*-ブチルアミノエチルなどのアミノ基を含有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフル酸などのカルボキシル基を含有するビニルモノマーの重合体、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレートなどのリン酸基含有(メタ)アクリル酸エステルモノマーの重合体、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルビロリドン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルホルマールなどのビニルモノマーの重合体があげられる。また、さらにこれらビニルモノマーの二成分以上の共重合体が挙げられる。

【0012】次に、本発明で使用される、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)について説明する。ここでいう重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(B)とは、官能基として、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を1個以上有する化合物である。

【0013】ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物の内、分子内に芳香族環またはハロゲン原子から選択される置換基を有する化合物を使用することによりポログラムの回折効率を高めることができる。このような化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メ(エ)トキシスチレンなどのスチレン類、フェニル(メタ)アクリレート、4-フェニルエチル(メタ)アクリレート、4-メトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-エトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-ブロトキシカルボニルフェニル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、4-フェノキシジエチレングルコール(メタ)アクリレート、4-フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、4-フェノキシヘキサエチレングリコール(メタ)アクリレート、EO変性フェノキシ化リン酸(メタ)アクリレート、EO変性フル酸(メタ)アクリレート、4-ビフェニル(メタ)アクリレート、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジあるいはポリ(メタ)アクリレート化合物、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSジ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールSジ(メタ)アクリレート

ト、エピクロロヒドリン変性フル酸ジ(メタ)アクリレートなどの芳香族基を有する(メタ)アクリレート化合物、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-クロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、p-ブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリクロロフェノールエチ(プロピ)レンオキシド変性(メタ)アクリレート、トリブロモフェノールエチ(プロピ)レンオキシド変性(メタ)アクリレート、テトラクロロビスフェノールAエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、テトラブロモビスフェノールAエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、テトラクロロビスフェノールSエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、テトラブロモビスフェノールSエチ(プロピ)レンオキシド変性ジ(メタ)アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換された芳香族基を有するスチレン類および(メタ)アクリレート化合物、N-ビニルカルバゾール、3-メ(エ)チル-N-ビニルカルバゾールなどのヘテロ芳香族基を有するビニル化合物、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジクロロプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジブロモプロピル(メタ)アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換された(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。

【0014】また、分子内に芳香族環またはハロゲン原子と硫黄原子を有する化合物はポログラムの回折効率の向上に更にこのましい。このような化合物として、フェニルチオ(メタ)アクリレート、4-フェニルエチルチオ(メタ)アクリレート、4-メトキシカルボニルフェニルチオ(メタ)アクリレート、4-エトキシカルボニルフェニルチオ(メタ)アクリレート、4-ブロトキシカルボニルフェニルチオ(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルフェニルチオ(メタ)アクリレート、ベンジルチオ(メタ)アクリレート、4-フェノキシジエチレングルコールチオ(メタ)アクリレート、4-フェノキシテトラエチレングリコールチオ(メタ)アクリレート、4-フェノキシヘキサエチレングリコールチオ(メタ)アクリレート、4-ビフェニルチオ(メタ)アクリレート、芳香族ポリヒドロキシ化合物、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等のジチオあるいはポリチオ(メタ)アクリレート化合物、ビスフェノールAジチオ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールAジチオ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジチオ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールFジチオ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSジチオ(メタ)アクリレート、エチ(プロピ)レンオキサイド変性ビスフェノールSジチオ(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン変性フル酸ジ

チオ（メタ）アクリレートなどの芳香族基を有するチオ（メタ）アクリレート化合物、トリクロロフェノールエチ（プロピ）レンオキシド変性チオ（メタ）アクリレート、トリブロモフェノールエチ（プロピ）レンオキシド変性チオ（メタ）アクリレート、テトラクロロビスフェノールAエチ（プロピ）レンオキシド変性ジチオ（メタ）アクリレート、テトラブロモビスフェノールAエチ（プロピ）レンオキシド変性ジチオ（メタ）アクリレート、テトラクロロビスフェノールSエチ（プロピ）レンオキシド変性ジチオ（メタ）アクリレート、テトラブロモビスフェノールSエチ（プロピ）レンオキシド変性ジチオ（メタ）アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換された芳香族基を有するチオ（メタ）アクリレート化合物、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルチオ（メタ）アクリレート、3-ブロモ-2-ヒドロキシプロピルチオ（メタ）アクリレート、2, 3-ジクロロプロピルチオ（メタ）アクリレート、2, 3-ジブロモプロピルチオ（メタ）アクリレートなどの塩素以上の原子量を持つハロゲン原子で置換されたチオ（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。

【0015】ラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物（B）として非ハロゲン系脂肪族系化合物を使用することも可能である。このような化合物として、単官能型として、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和酸化合物、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル（メタ）アクリレート、n-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、などのアルキル（メタ）アクリレート型、メトキシジエチ（プロピ）レングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチ（プロピ）レングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチ（プロピ）レングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチ（プロピ）レングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチ（プロピ）レングリコール（メタ）アクリレート、エトキシトリエチ（プロピ）レングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチ（プロピ）レングリコール（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコール（メタ）アクリレート型、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフリル（メタ）アクリレート、イソポルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、トリシクロペンタニ

ル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ピナニル（メタ）アクリレートなどの脂環式（メタ）アクリレート型、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミドなどのアミン型（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどの官能基含有（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

10 【0016】次に、多官能型として、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、ビス(メタクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、エピクロルヒドリン変性1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート:日本化薬製カヤラッドR-167、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレー

20 ト、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート：日本化薬製カヤラッドHXシリーズなどのアルキル型（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性エチレングリコールジ（メタ）アクリレート：長瀬産業デナコールDA（M）-811、エピクロルヒド

30 リン変性ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート:長瀬産業デナコールDA(M)-851、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エビクロロヒドリン変性プロレングリコールジ(メタ)アクリレート:長瀬産業デナコールDA(M)-911などのアルキレングリコール型(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン

40 トリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパン
トリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート:日本化薬製カヤラッドR-604、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート:サートマーSR-454、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート:日本化薬製TPA-310、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート:長瀬産業DA(M)-321などのトリメチロールプロパン型(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メ

タ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート: 東亜合成アロニックスM-233、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート類: 日本化薬製カヤラッドD-310, 320, 330など、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート類: 日本化薬製カヤラッドDPCA-20, 30, 60, 120などのペンタエリスリトール型(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリ(メタ)アクリレート: 長瀬産業デナコールDA(M)-314、トリグリセロールジ(メタ)アクリレートなどのグリセロール型(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、トリシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート: 山陽国策パルプCAM-200などの脂環式(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート: 東亜合成アロニックスM-315、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0017】また、非ハロゲン系脂肪族系化合物物の内、硫黄原子をさらに分子内に含有する化合物を例示する。例えば、单官能型として、メトキシジエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、エトキシジエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、エトキシトリエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチ(プロピ)レングリコールチオ(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキレングリコールチオ(メタ)アクリレート型、シクロヘキシルチオ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフリルチオ(メタ)アクリレート、イソボルニルチオ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルチオ(メタ)アクリレート、トリシクロペンタニルチオ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニルチオ(メタ)アクリレート、ピナニルチオ(メタ)アクリレートなどの脂環式チオ(メタ)アクリレート型などが挙げられる。

【0018】次に、多官能型として、1, 3-プロパンジオールジチオ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタン

ジオールジチオ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジチオ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジチオ(メタ)アクリレート、ビス(チオアクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、ビス(チオメタクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、エピクロルヒドリン変性1, 6-ヘキサンジオールジチオ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジチオ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジチオ(メタ)アクリレートなどのアルキル型チオ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性エチレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性ジエチレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジチオ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性プロレングリコールジチオ(メタ)アクリレートなどのアルキレングリコール型チオ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジチオ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリチオ(メタ)アクリレートなどのトリメチロールプロパン型チオ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリチオ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラチオ(メタ)アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジチオ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサチオ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタチオ(メタ)アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールポリチオ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールポリチオ(メタ)アクリレート類などペンタエリスリトール型チオ(メタ)アクリレート、グリセロールジチオ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリチオ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジチオ(メタ)アクリレートなどのグリセロール型チオ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジチオ(メタ)アクリレート、トリシクロペンタニルジチオ

(メタ) アクリレート、シクロヘキシリジチオ (メタ) アクリレート、メトキシ化シクロヘキシリジチオ (メタ) アクリレートなどの脂環式チオ (メタ) アクリレート、トリス (チオアクリロキシエチル) イソシアヌレート、トリス (チオメタクリロキシエチル) イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス (チオアクリロキシエチル) イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス (チオメタクリロキシエチル) イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型チオ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらは単独あるいは複数混合して用いても良い。

【0019】また、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物 (B) として、開環シグマ結合開裂を経て重合する付加重合可能な化合物も挙げられる。このような化合物は、K. J. Ivin および T. サエグサ編、Elsevier, New York, 1984 年中の、第 1 章 "General Thermodynamics and Mechanistic Aspects of Ring-Opening Polymerization" 第 1 頁～第 82 頁、および第 2 章 "Ring Opening Polymerization via Carbon-Carbon Sigma bond Cleavage" 第 83 頁～第 119 頁、W. J. Bailey らの J. Macromol. Sci. -Chem., A 21 卷、第 1611 頁～第 1639 頁、1984 年、および I. Cho および K. -D. Ahn の J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 第 15 卷、第 751 頁～第 753 頁、1977 年に記載されている。具体例としては、ビニルシクロプロパン、例えば 1, 1-ジシアノ-2-ビニルシクロプロパン、1, 1-ジクロロ-2-ビニルシクロプロパン、ジエチル-2-ビニルシクロプロパン-1, 1-ジカルボキシレート (EVCD) 、エチル-1-アセチル-2-ビニル-1-シクロプロパンカルボキシレート (EAVC) 、エチル-1-ベンゾイル-2-ビニル-1-シクロプロパンカルボキシレート (EBVC) などが挙げられる。これらは単独あるいは複数混合して用いても良いし、前記 (メタ) アクリル化合物あるいはビニル化合物と混合して用いても良い。

【0020】次に、本発明で使用される、光重合開始剤系 (C) について説明する。このような光重合開始剤系としては、紫外から近赤外に渡る波長領域において吸収を有する増感剤 (イ) の少なくとも 1 種と、活性放射線に露光された増感剤 (イ) との相互作用によって、重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個以上有する化合物 (B) の重合を誘起する活性種を発生する開始剤 (ロ) の少なくとも 1 種との混合系、あるいは増感剤と開始剤がイオン結合または共有結合で一体化された化合物系を挙げることができる。

【0021】増感剤 (イ) の具体例としては、例えばカ

ルコン誘導体やジベンザルアセトン誘導体などに代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノンなどの代表される 1, 2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、チオケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、ケトシアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体、スチリル誘導体、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクワリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラナフトポリフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラアザポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、ビリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、ピラン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、有機ルテニウム錯体などが挙げられ、その他には、さらに大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986 年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981 年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、「特殊機能材料」(1986 年、シーエムシー) に記載の色素および増感剤、米国特許 3, 652, 275、米国特許 4, 162, 162、米国特許 4, 268, 667、米国特許 4, 351, 893、米国特許 4, 454, 218、米国特許 4, 535, 052、特開平 2-85858、特開平 2-216154、特開平 5-27436 に記載の不飽和ケトン系増感剤など、輻射線の波長に吸収がある化合物が挙げられる。これらの増感剤 (イ) は、必要に応じて任意の比率で 2 種以上の混合物として用いてもよい。また、これらの増感剤 (イ) のうち、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体あるいはオキソノール誘導体のごときアニオン性染料の場合は、アリールジアゾニウムカチオン、ジアリールヨードニウムカチオン、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアルキルフェナシルスルホニウムカチオン、ジアルキルフェナシルスルホキソニウムカチオン、アルキルアリールフェナシルスルホニウムカチオン、アルキルアリールフェナシルスルホキソニウムカチオン、ジアリールフェナシルスルホニウムカチオンあるいはジアリールフェナシルスルホキソニウムカチオンなどのオニウムカチオンがイオン結合した化合物であっても良く、また、一方、シアニン誘導体、アズレン誘導体、ビリリウム誘導体あるいはチオピリリウム誘導体のごときカチオン性染料の場合は、トリアリールアルキルホウ素アニオンなどのホウ酸アニオンがイオン結合した化合物でも良い。

【0022】次に開始剤(口)としては、以下に示す化合物が例示できる。例えば、2, 3-ボルナンジオン(カンファーキノン)、2, 2, 5, 5-テトラメチルテトラヒドロ-3, 4-フラン酸(イミダゾールトリオン)などの環状シス- α -ジカルボニル化合物、ベンゾフェノン、ジアセチル、ベンジル、ミヒラーズケトン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのケトン類、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどの過酸化物、アリールジアゾニウムなどのジアゾニウム塩、N-フェニルグリシンなどの芳香族カルボン酸、2-クロロチオキサンテン、2, 4-ジエチルチオキサンテンなどのキサンテン類、ジアリールヨードニウム塩、スルホニウム塩などのオニウム塩、トリフェニルアルキルホウ酸塩、金属アレン錯体、ビスイミダゾール類、ポリハロゲン化合物、フェニルイソオキサゾロン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなどがあげられる。これらの光重合開始剤系(C)は、必要に応じて任意の比率で2種以上の混合物として用いてよい。

【0023】好ましい光重合開始剤としては、英國特許1388492号および特開昭53-133428号公報記載のトリス(トリクロロメチル)-2, 4, 6-トリアジンなどの2, 4, 6-置換トリアジン化合物、特開昭59-189340号公報および特開昭60-76503号公報記載の3, 3'-4, 4'-テトラ(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどの有機過酸化物、特開平1-54440号、ヨーロッパ特許第109851号、ヨーロッパ特許第126712号および「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. Imag. Sci.)」、第30巻、第174頁(1986年)記載の鉄アレン錯体、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(p-トリル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのジアリールヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのスルホニウム塩、テトラフェニルオキソスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなどのオキソスルホニウム塩、特開平3-704号公報記載のジフェニルヨードニウム(n-ブチル)トリフェニルボレートなどのヨードニウム有機ホウ素錯体、特願平5-255347号記載のジフェニルフェナシルスルホニウム(n-ブチル)トリフェニルボレート、特開平5-213861号記載のジメチルフェナシルスルホニウム(n-ブチル)トリフェニルボレートなどのスルホニウム有機ホウ素錯体、「オルガノメタリック

クス(organometallics)」、第8巻、第2737頁(1989年)記載の鉄アレン有機ホウ素錯体などが挙げられる。

【0024】次に、本発明において連鎖移動剤(D)はホログラムの回折効率を高めるために有効である。好ましい連鎖移動剤としてはチオール類であり、例えば、2-メルカプトベンツオキサゾール、2-メルカプトベンツチアゾール、2-メルカプトベンツイミダゾール、4, 4-チオビスベンゼンチオール、p-ブロモベンゼンチオール、チオシアヌル酸、1, 4-ビス(メルカブトメチル)ベンゼン、p-トルエンチオールなど、また、U.S.P第4414312号や特開昭64-13144号記載のチオール類、特開平2-291561号記載のジスルフィド類、U.S.P第3558322号や特開昭64-17048号記載のチオン類、特開平2-291560号記載のO-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類などもあげられる。連鎖移動剤の使用量は、ポリシロキサン化合物(A)100重量部に対して1.0~3.0重量部が好ましい。

【0025】次に、本発明のホログラム記録用感光性組成物には、ホログラム製造後に記録層をより強固に定着する目的のために架橋剤を使用することが可能である。ここでいう架橋剤は、ポリシロキサン化合物が、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカブト基などの反応性基を有する時、架橋のために用いることができるものであり、反応性基の種類によって多価アルコール類、アミン類、アミド類、多官能カルボン酸類、酸無水物、イソシアネート類、エポキシ類などから選択することができる。具体的な化合物としては、山下晋三他編「架橋剤ハンドブック」(1981年、大成社)、日本接着協会編「接着ハンドブック」(1980年、日刊工業新聞社)などに記載されている化合物を挙げることができる。これらの架橋剤は、前記反応性基を持つシロキサン結合を有する高分子化合物100重量部に対して0.001から2.0重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【0026】また、本発明のホログラム記録用感光性組成物には保存時の重合を防止する目的で熱重合禁止剤を添加することが可能である。具体例としては、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、アルキル置換ハイドロキノン、カテコール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等をあげることができ、これらの熱重合防止剤は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物100重量部に対して0.001から5重量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【0027】本発明のホログラム記録用感光性組成物には、さらに目的に応じて、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、ハレーション防止剤、可塑剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等と混合して使用しても良い。

【0028】本発明で使用のホログラム記録用感光性組成物は、ポリシロキサン化合物（A）、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）、光重合開始剤系（C）を、任意の割合で適当な溶媒中に溶解させ、得られた溶液を、基材上に感光膜として形成してホログラム記録媒体として使用することが可能である。

【0029】本発明で使用のホログラム記録用感光性組成物中で、ポリシロキサン化合物（A）が組成物中に占める量は、高回折効率、高解像度、高透明性を有するホログラムを製造するためには、10～90重量%、好ましくは、30～70重量%である。重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）の使用量は、ポリシロキサン化合物（A）100重量部に対し10～500重量部、好ましくは30～300重量部である。上記範囲を逸脱すると高い回折効率の維持および感度特性の向上が困難となるので好ましくない。

【0030】本発明のホログラム記録用感光性組成物で使用される光重合開始剤系のうち増感剤（イ）は、ポリシロキサン化合物（A）100重量部に対し、0.001～30重量部、好ましくは、0.1～5重量部の範囲で使用される。使用量は、感光層膜厚と、該膜厚の光学密度によって制限を受ける。即ち、光学密度が2を越さない範囲で使用することが好ましい。また、開始剤（ロ）は、ポリシロキサン化合物（A）100重量部に対し、0.1～30重量部、好ましくは0.5～20重量部の範囲で使用される。

【0031】上記のような組成比のホログラム記録用感光性組成物を適当な溶媒に溶解させ、これを基材上に皮膜状に塗布してホログラム記録媒体として用いる。塗布される厚みは、乾燥後の膜厚として1μmから100μmにすることが好ましく、5μmから50μmの範囲がより好ましいが、その厚みは、回折効率あるいは再生光半值幅など要求されるホログラム特性と屈折率変調度（ Δn ）との関係、あるいは、製造されるホログラムが反射型ホログラムか透過型ホログラムかの何れかによって、最適な厚みに設定する必要がある。その理論的根拠については、H. Kogelnik著のBell. Syst. Tech. J., 第48巻, 第2909頁(1969年)にて記載されている。

【0032】基材としてはガラス板、ポリメチルメタクリレート板、ポリカーボネートフィルム、三酢酸セルロースフィルムまたはポリエステルフィルムなどが挙げられる。また、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタート、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンあるいはセロファンフィルムなどの保護膜をさらに設けて使用することができる。保護膜の形成の方法としては、溶液状態での塗布、静電的な密着、押し出し機を使った積層、あるいは予め粘着剤を該保護膜に塗布したフィルムを貼り合わせることによって、該ホログラム記録媒体上に積層することができる。このよう

に、ホログラム記録媒体が2つの基材に挟まれて使用される場合は、少なくとも一方は光学的に透明であることが要求される。

【0033】次に、本発明のホログラム記録媒体を使用したホログラムの製造方法について説明する。すなわち、前記した方法によって作成したホログラム記録媒体を、例えば第1図に示した反射型ホログラム撮影用の光学系、第2図に示した透過型ホログラムの光学系にて2光束干渉露光をする。また、第3図に示した様な1光束

10 による反射型ホログラム撮影用の光学系（いわゆるデニシウク方式）による干渉露光も可能である。本発明におけるホログラム記録用感光性組成物は、このような唯一のホログラム露光によってホログラムの製造を完了させることができると可能であるが、該ホログラム露光のみでは未反応であった、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）の重合をさらに促進するために、加熱あるいは（および）全面露光処理を施すことも可能である。このような処理を行っても、ホログラム特性を損なうことはない。加熱処理用の熱源としては、一般的には熱循環式オーブンあるいは加熱ロールが好適に用いられるが、これに限定されるものではない。加熱処理温度に特に限定はないが、使用した基材の耐熱性、本発明におけるホログラム記録用感光用感光性組成物中のシロキサン結合を有する高分子化合物（A）および重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）の耐熱性を考慮して、好適な温度条件を選択する必要がある。通常は、40℃から150℃の間が好ましい。また、全面露光に使用する光源としては、干渉露光に使用したレーザー光の他、カーボンアーチ、高圧水銀灯、キセノンランプ、20 メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンクスランプなどの可視光および（または）紫外光を用いる。

【0034】

【作用】本発明で使用のホログラム記録用感光性組成物は、ポリシロキサン化合物（A）、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）、光重合開始剤系（C）からなることを特徴とする。該組成物を基材上に膜として形成して得られるホログラム記録媒体を使って、第1図に示したようなコヒーレント性の高いレーザー光源の干渉露光によって、干渉パターンが該記録媒体

30 中に形成される。その時、干渉作用の強い部位においては、光の作用によって、該光重合開始剤系からフリーラジカルが発生し（開始剤の選択によってはルイス酸も同時に発生する）、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）の重合反応が誘起される。一方、干渉作用の低い部位では、このような重合反応は誘起されず、両部位では、重合反応に伴う体積収縮によって生じる密度勾配が形成される。また、干渉作用の強い部位には、未反応のエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）が拡散移動によって集合するため、さらに密度が50 上がり、干渉作用の低い部位との屈折率差が拡大するこ

となり、屈折率変調によるホログラムが形成される。一方、本発明で使用されるポリシロキサン化合物は低い屈折率を有するため、エチレン性不飽和結合を有する化合物（B）との屈折率差を大きくとることができ、さらに屈折率変調効果を向上させることができ可能となり、0.005以上の屈折率変調を示す組合せの時、その効果が顕著になったものと解釈される。

【0035】さらにホログラム露光後、光または熱による後処理工程を加えることにより、未反応であったエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）の重合、拡散が促進され、化学的に安定な、かつ経時変化のないホログラムが製造される。また、この後処理工程によって、残存していた光重合開始剤系（C）の増感剤が効果的に消色され、ホログラムの透明性を向上させることになる。

【0036】

【実施例】以下実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。以下の各例において、部は特に断わりのない限り重量部を表わす。

【0037】実施例1

ポリシロキサン化合物（A）としてエポキシ基とポリアルキレングリコール基を有するジメチルポリシロキサン（東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、商品名SF8421、屈折率=1.44）を100重量部、重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（共栄社油脂社製、商品名DPE-6A、屈折率=1.49）を100重量部、光重合開始剤系（C）の増感剤（イ）としてシクロペンタノン-2、5-ビス（[4-（ジエチルアミノ）フェニル]メチレン）（DEAW）を0.5重量部、開始剤（ロ）としてジフェニルヨードニウムヘキサフロオロフェースフェート（DPI）を5重量部、溶媒としてメチルエチルケトン（MEK）を200重量部からなる感光液を調製した。

【0038】この感光液を、100×125×3mmのガラス板上に、5ミルアクリケーターを用いて塗布し、60℃のオーブン中で10分間乾燥し、ホログラム記録媒体を作成した。乾燥後の感光層の膜厚は15μmであった。これにさらに保護層として、ポリエチレンテレフタレートフィルムを感光層側に貼合せた。このホログラム記録媒体に、図1に示すホログラム作成用光学系を用いて、Arイオンレーザーの514.5nm光を二光束干渉により、露光量30mJ/cm²でホログラム露光を行った。ホログラム露光を実施した後、更に二光束

の一方を遮断してホログラム露光と同じ露光量に晒し、その後100℃オーブン中に1時間放置した。

【0039】回折効率は、日本分光工業（株）製ART25C型分光光度計で測定した。該装置は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料を中心とした半径20cmの円周上に設置できる。幅0.3mmの単色光を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との比を回折効率とした。表2に、得られたホログラムの回折効率および屈折率変調度ならびにプレイバック波長の結果を示した。

【0040】実施例2

実施例1の組成物に、さらに連鎖移動触媒として2-メルカプトベンズオキサゾール（MBO）を10重量部含むホログラム記録媒体を用いて、実施例1と同様の操作でホログラムを作成した。結果を表2に示す。

【0041】実施例3～4

実施例2と同様に、SF8421のかわりに、表1に示したポリシロキサン化合物（A）を100重量部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表2に示す。

【0042】実施例5～10

実施例2と同様に、SF8421のかわりに、表1に示したポリシロキサン化合物の混合物を100重量部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表2に示す。

【0043】実施例11～17

実施例2と同様に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのかわりに、表3に示したエチレン性不飽和結合を有する化合物（B）を100重量部含むホログラム記録媒体を用いて、ホログラムを作成した。結果を表3に示す。

【0044】実施例18～27

実施例2と同様な方法で、シクロペンタノン-2、5-ビス（[4-（ジエチルアミノ）フェニル]メチレン）（DEAW）とジフェニルヨードニウムヘキサフロオロフェースフェート（DPI）からなる光重合開始剤系のかわりに、表4に示した開始剤系にかえたホログラム記録媒体を用いてホログラムを作成した。結果を表5に示す。

【0045】

【表1】

実施例	シリコン化合物 (重量部)	エレン性不飽和 結合を有する 化合物 (重量部)	連鎖移動剤 (重量部)	増感剤 (重量部)	開始剤 (重量部)
1	SF8421 (100)	DPE-6A (100)		DEAW (0.5)	DPI (5)
2	SF8421 (100)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
3	SF8427 (100)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
4	SH3749 (100)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
5	SF8421+SF8419 (90 + 10)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
6	SF8421+SF8419 (80 + 20)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
7	SF8421+SF8419 (70 + 30)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
8	SH3749+SF8419 (90 + 10)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
9	SH3749+SF8419 (80 + 20)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)
10	SH3749+SF8419 (70 + 30)	DPE-6A (100)	MBO (10)	DEAW (0.5)	DPI (5)

DPE-6A : ジ-ヘンタエリスリトールトリオキシアクリレート

【0046】

* * 【表2】

実施例	露光初期ギヤー (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変調度 (×100)	ブレイブ波長 (nm)
1	30	1.5	50	0.68	510
2	30	1.5	80	1.11	510
3	30	1.5	80	1.11	510
4	30	1.5	70	0.93	510
5	30	1.5	80	1.11	510
6	30	1.5	60	0.80	510
7	30	1.5	60	0.80	510
8	30	1.5	80	1.11	510
9	30	1.5	60	0.80	510
10	30	1.5	60	0.80	510

【0047】

* * 【表3】

実施例	エレン性不飽和 結合を有する 化合物 (重量部)	露光初期ギヤー (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	屈折率変調度 (×100)	ブレイブ波長 (nm)
11	TMPMA (100)	30	1.5	60	0.80	510
12	PETA (100)	30	1.5	60	0.80	510
13	DPCA-30 (100)	40	1.5	70	0.93	510
14	DCPA (100)	50	1.5	60	0.80	515
15	S-PETA (100)	30	1.5	65	0.86	510
16	S-DCPA (100)	50	1.5	65	0.86	515
17	DPE-6A+POEA (90 + 10)	30	1.5	85	1.24	510

TMPMA : トリメチロールフロヘントリアクリレート

PETA : ヘンタエリスリトールトリアクリレート

DPCA-30 : カプロラクタン変性ジ-ヘンタエリスリトールトリアクリレート

DCPA : ジ-メチロールトリシクロデカンジアクリレート

POEA : フェニキシジチルアクリレート

S-PETA : ヘンタエリスリトールトリオキシアクリレート

S-DCPA : ジ-メチロールトリシクロデカンジオキシアクリレート

【0048】

【表4】

実施例	光重合開始剤系 (C) 増感剤 (イ) / 開始剤 (ロ)	添加量 (重量部) (イ) / (ロ)
18	KCD / DP 1	0.5 / 5
19	KCD / SB	0.5 / 5
20	KCD / TCT	0.5 / 5
21	KCD / BTTE	0.5 / 5
22	DEAW / SB	0.5 / 5
23	DEAW / TCT	0.5 / 5
24	DEAW / BTTE	0.5 / 5
25	CyD / SB	0.5 / 5
26	PyD / SB	0.5 / 5
27	TPyD / SB	0.5 / 5

KCD: 3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)

CyD: 1, 3, 3', 1', 3'-ヘキサメチル-2, 2'-イントカルボニシアニン ヘキサフルオロフォスフェート

PyD: 4-(p-アトキシフェニル)-2, 6-ビス(ローメトキシフェニル)ヒリウム ヘキサフルオロフォスフェート

TPyD: 4-(p-アトキシフェニル)-2, 6-ビス(ローメトキシフェニル)チアヒリウム ヘキサフルオロフォスフェート

SB: 3'-メチルフェナシルフルオロヒリウム フチルトリフェニルホーリート

TCT: 2, 4, 6 トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリシアノ

BTTR: 3, 3', 4, 4'-テトラキス(ヒドロカルボキシカルボニル)ベンゾフェノン

【0049】

* * 【表5】

実施例	露光エネルギー (mJ/cm ²)	膜厚 (μm)	回折効率 (%)	アレイバック波長 (nm)
18	2.5	1.5	8.0	510
19	2.0	1.5	8.0	510
20	3.0	1.5	8.0	510
21	3.5	1.5	8.0	510
22	3.0	1.5	8.0	510
23	3.0	1.5	8.0	510
24	4.0	1.5	8.0	510
25	3.0	1.5	8.0	510
26	2.0	1.5	8.0	510
27	1.5	1.5	8.0	510

【0050】

【発明の効果】本発明で使用のホログラム記録用感光性組成物、ホログラム記録用媒体、およびそれを用いたホログラムの製造方法を用いることにより、広い波長領域に渡って高感度で、化学的に安定であり、高解像度、高回折効率、高透明性を与え、且つ耐光性に優れた体積位相型ホログラムが簡便に製造される。

【0051】

【図面の簡単な説明】

【図1】反射型ホログラム作成用二光束露光装置のプロック図を示す。

【図2】透過型ホログラム作成用二光束露光装置のプロック図を示す。

【図3】反射型ホログラム作成用一光束露光装置のプロック図を示す。

30 【符号の説明】

1: 基材 (ガラス板)

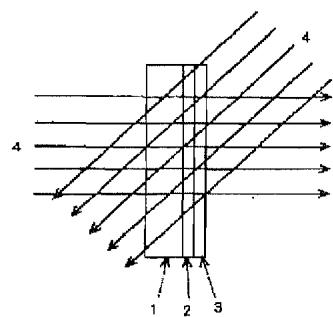
2: ホログラム記録用感光層

3: 保護フィルム (ポリエチルフィルム)

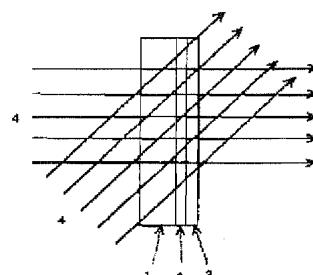
4: スペシャルフィルターを通して得られるコリメートされたレーザー光

5: 反射ミラー (またはマスター ホログラム)

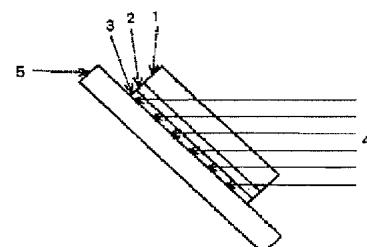
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/075		G 0 3 F	7/075
G 0 3 H	1/04		G 0 3 H	1/04